PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/46168 C04B 41/82, 41/88, A61K 6/06 **A1** (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. August 2000 (10.08.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/00910

(22) Internationales Anmeldedatum: 4. Februar 2000 (04.02.00)

(30) Prioritätsdaten:

199 04 522.4

4. Februar 1999 (04.02.99)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ESPE DENTAL AG [DE/DE]; Espe Platz, D-82229 Seefeld (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SUTTOR, Daniel [DE/DE]; Franz-Krämer-Str. 4, D-82229 Seefeld (DE). HAUPT-MANN, Holger [DE/DE]; Weilbergstrasse 32, D-82404 Sindelsdorf (DE). SCHNAGL, Robert [DE/DE]; Von Eichendorff-Strasse 35, D-86899 Landsberg (DE). FRANK, Sybille [DE/DE]; An der Breite 2a, D-82229 Seefeld (DE).

(74) Anwälte: ABITZ, Walter usw.; Postfach 86 01 09, D-81628 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

- (54) Title: COLORING CERAMICS BY WAY OF IONIC OR COMPLEX-CONTAINING SOLUTIONS
- (54) Bezeichnung: EINFÄRBUNG VON KERAMIKEN MITTELS IONISCHER ODER KOMPLEXHALTIGER LÖSUNGEN

(57) Abstract

The invention relates to the coloration of ceramics by way of ionic or complex-containing solutions. The solutions preferred for this purpose contain defined concentrations of at least one of the salts or complexes of the rare earth elements or of the elements of the subgroups. The invention further relates to a kit that comprises at least one reservoir bottle containing such a coloration solution, a container for the coloration and optionally a sieve.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft das Einfärben von Keramiken mittels ionischer oder komplexhaltiger Lösungen. Hierfür bevorzugte Lösungen enthalten definierte Konzentrationen mindestens eines der Salze oder Komplexe der Seltenerden-Elemente oder der Elemente der Nebengruppen. Die Erfindung betrifft auch einen Kit, der mindestens eine Vorratsflasche mit einer solchen Einfärbelösung, ein Behältnis für das Einfärben sowie gegebenenfalls ein Sieb umfasst.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	C1!
AM	Armenien	FI	Finnland	LT			Slowenien
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Litauen	SK	Slowakei
AU	Australien	-			Luxemburg	SN	Senegal
		GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	Œ	Irland	MN	Mongolei	ÜΑ	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten vo
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JР	Japan	NE	Niger	UΖ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KĢ	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden •		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

- 1 -

Einfärbung von Keramiken mittels ionischer oder komplexhaltiger Lösungen

Die Erfindung betrifft die Einfärbung von Keramiken mittels ionischer oder komplexhaltiger Lösungen. Im besonderen betrifft die Erfindung die Einfärbung von Dentalkeramiken auf Zirkonoxidbasis mittels Lösungen von Seltenerdenmetallen und Nebengruppenelementen.

Keramiken werden aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften bei der Erstellung von hochwertigem Zahnersatz sehr geschätzt. Aluminium- und Zirkonoxidkeramiken sind im Medizinbereich seit langem die Materialien der Wahl (Sonderdruck aus Industrie Diamanten Rundschau, IDR 2/1993, "Aluminium- und Zirkonoxidkeramik in der Medizin"). Im Dentalbereich gibt es eine Vielzahl von Publikationen, die sich mit der Verwendung von Keramiken zur Herstellung von Prothesen beschäftigen. Ebenso sind diverse Keramiksysteme bereits auf dem Dentalmarkt verfügbar (CEREC, Fa. Siemens; Procera, Fa. Nobel-Biocare).

15

20

10

5

Insbesondere im Dentalbereich spielen aber nicht nur die mechanischen Parameter eine große Rolle, sondern besonders auch die Ästhetik. Transluzenz und Farbgebung der Gerüst- oder Verblendkeramiken sind wichtig, um dem Patienten ein ein natürliches Aussehen seines künstlichen Zahnersatzes zu ermöglichen.

Zahnersatz wird üblicherweise aus einem Gerüst und einer Verblendung hergestellt.

Bei den bisher bekannten Systemen kann nur eine oberflächliche individuelle Einfärbung des Grundgerüstes durch den Zahntechniker vorgenommen werden, dabei sind die ästhetischen Gestaltungsmöglichkeiten eingeschränkt.

- 2 -

Um ein natürliches Erscheinungsbild der Prothese zu erzielen, muß die Zahnfarbe und die Transluzenz über mehrere Schichten hinweg, beginnend mit dem Gerüst, simuliert werden.

- Das natürliche Erscheinungsbild einer Prothese wird gewährleistet durch eine möglichst hohe freie Weglänge z = x + y + m des einfallenden Lichtes durch die Schicht (x) der Verblendkeramik und Schicht (m) der Gerüstkeramik und ggf. einer Zwischenschicht (y).
- Herkömmliche Systeme müssen zur Veränderung des Grundfarbtones der Gerüstkeramik mit färbenden Zwischenschichten, beispielsweise Opaquer-Linern, arbeiten, die keine oder stark verringerte Transluzenz aufweisen; die freie Weglänge des Lichtes verringert sich um die Dicke der Gerüstkeramik (m) und der Zwischenschicht (y) auf z = x. Eine Beschreibung dieser Vorgehensweise ist z. B. in den Gebrauchsinformationen der Fa. Vita zum System Vita-Dur α oder der Fa. DUCERA mit dem System ALL Ceram zu finden.

Derartige Systeme verwenden als Zwischenschicht Farbpasten bzw. Farbsuspensionen, die in mehreren Arbeitsgängen vom Zahntechniker auf das Gerüst aufgebracht und abschließend im Ofen gebrannt werden.

Dieser Vorgang ist nicht nur zeitaufwendig, sondern auch kostenintensiv.

20

25

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein System zur Einfärbung von Keramik, insbesondere keramischem Zahnersatz, bereitzustellen, das eine optimale Ästhetik bei minimalem Arbeitsaufwand und bei minimierten Kosten gewährleistet.

Überraschend wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zum Einfärben von Keramiken im porösen oder saugfähigen Zustand, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Keramiken transluzent sind und zum Einfärben Metallionen-Lösungen oder Metallkomplex-Lösungen verwendet werden. Hierfür bevorzugte Lösungen

- 3 -

enthalten definierte Konzentrationen mindestens eines der Salze oder Komplexe der Seltenerden-Elemente oder der Elemente der Nebengruppen.

Die Lösungen sind vorzugsweise auf wäßriger oder alkoholischer Basis. Geeignete Salze oder Komplexe sind bevorzugt solche aus der Gruppe der Seltenerden oder der II. oder VIII. Nebengruppe, insbesondere Pr, Er, Fe, Co, Ni, Cu.

Bevorzugt sind Salze oder Komplexe mit anorganischen Gegenionen wie z. B. Cl⁻, Br⁻, J⁻, SO₄ ²⁻, SO₃ ²⁻, NO₂ -, NO₃ -, ClO₄ -, ONC -, SCN - wobei auch Oxokomplexe saurer oder basischer Salze gemeint sein können, nicht aber Doppelsalze mit einem Element der 1. oder 2. Hauptgruppe. Desweiteren sind Salze oder Komplexe mit organischen Ionen oder Liganden bevorzugt, die 1 bis 30 C-Atome und eine Anzahl von 1 bis 10 Heteroatome, wie O, N, S, enthalten. Im einzelnen sind dies Alkoxide oder Salze organischer Säuren. Bevorzugt sind hier unter den Alkoxiden die Salze der C₁-C₁₀-Alkanole, insbesondere die Methoxide, Ethoxide, n- und i-Propoxide und n-, i-, sek- bzw. tert-Butoxide. Unter den Salzen organischer Säuren sind diejenigen von Mono-, Di- und Tri- C_1 - C_{20} -Carbonsäuren bevorzugt, insbesondere Formiat, Acetat, Malat, Maleat, Maleinat, Tartrat, Oxalat. Zuletzt sind auch Komplexbildner unter den Liganden zu verstehen, die dazu dienen, die Metallsalze in ihrer Oxidationsstufe und in Lösung zu stabilisieren. Diese können organische C₂-C₂₀-Moleküle mit bis zu 10 Heteroatomen O, N oder S, darunter insbesondere EDTA und seine Salze, NTA, Salicylsäure, Phenole, 5-Sulfosalicylsäure etc., sein.

25

5

10

15

20

Bevorzugt sind wäßrige oder alkoholische Lösungen von Pr, Er, Fe, beispielsweise als Chloride, Acetate oder Alkoholate.

Die Ionen oder Komplexe werden vorzugsweise in Konzentrationen von 0,0001 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,001 bis 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,01 bis 7 Gew.-% eingesetzt.

- 4 -

Unter Keramiken und Dentalkeramiken werden hier alle hochfesten Oxide der Elemente der Hauptgruppen II, III und IV und der Nebengruppen III und IV sowie deren Mischungen verstanden, insbesondere Al_2O_3 , ZrO_2 , sowohl teil- als auch vollstabilisiert, MgO, TiO_2 und deren Mischungen. Insbesondere werden unter Keramiken und Dentalkeramiken transluzente Keramiken verstanden.

5

10

15

30

Überraschend hierbei ist ferner, daß die Farbtiefe der Einfärbung nicht von der Einwirkdauer der Lösung, sondern nur von deren Konzentration abhängig ist. Dies ist besonders vorteilhaft, da der Zahntechniker nicht auf sekundengenaue Einwirkzeiten fixiert ist, sondern seine Arbeiten innerhalb gewisser Toleranzen beliebig lange mit den erfindungsgemäßen Lösungen behandeln kann. Die Einwirkdauer der Lösung kann theoretisch beliebig lange sein. Sie ist nur abhängig von anderen Effekten in der Lösung, beispielsweise pH-Wert-Änderungen oder Freisetzung von Ionen, die den Färbevorgang behindern können. So ergibt sich im allgemeinen eine Einwirkdauer, bis zu der die Farbtiefe der Einfärbung sich nicht verändert, von einigen Stunden. Die Einwirkdauer beträgt vorzugsweise unter 2 Stunden, insbesondere unter 1 Stunde und besonders bevorzugt unter 20 Minuten.

Vorteilhafterweise kann durch die vorliegende Erfindung die oben erwähnte Zwischenschicht (y) komplett entfallen, da bereits die Gerüstkeramik durch die erfindungsgemäßen Lösungen individuell eingefärbt werden kann. Es entfällt daher ein zusätzlicher kosten- und zeitintensiver Schritt des Aufbrennens der Zwischenschicht. Dem einfallenden Licht steht nun die freie Weglänge z = x + y + m zur Verfügung, da der Weg nicht mehr durch die Zwischenschicht unterbrochen wird.

Die erfindungsgemäßen Lösungen können neben den Salzen oder Komplexen der Seltenerden-Elemente oder der Nebengruppenelemente auch Stabilisierungsmittel, wie Komplexbildner, Malhilfsmittel sowie organische Farbpigmente zur Erleichterung der Farbabstimmung durch den Zahntechniker enthalten.

Als Stabilisierungsmittel geeignet sind Komplexbildner, wie Ethylendiamintetraessigsäure. Unter Malhilfsmitteln sind beispielsweise temporäre Bindemittel und Thixotropiemittel, wie Polyglykole, Polysaccharide, Polyethylenglykole, Polyvinylalkohole, hydrierte Rizinusöle, zu verstehen.

Aufgrund der niedrigen Konzentrationen an farbgebenden Ionen oder Komplexen innerhalb der erfindungsgemäßen Lösungen und der damit verbundenen schlechten optischen Erkennbarkeit des aufgebrachten Farbtons, können auch organische Pigmente zur Erleichterung der Farbabstimmung durch den Zahntechniker zugesetzt werden. Besonders hilfreich sind diese Zusätze bei der bereichsweisen Applikation der Lösungen über Applikationsinstrumente. Die Zusätze sind so zu wählen, daß sie beim Brennen der prothetischen Arbeit rückstandsfrei zerstört werden.

15

5

10

Die erfindungsgemäßen Lösungen können auf folgende Weisen auf die vorgesinterten bzw. saugfähigen Keramiken aufgebracht werden:

- Tauchen der Keramik in Lösungen definierter Konzentrationen;
- 20 2. Auftragen der Lösungen auf die Keramik mittels geeigneter Applikationsinstrumente, beispielsweise Pinsel, Tupfer:
 - Auftragen der Lösungen auf die Keramik mittels Sprühverfahren.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Wandstärken von bis zu 10 mm, bevorzugt 7 mm, durchgehend eingefärbt werden. Insbesondere im dentalen Bereich bei der Herstellung von Kronen und Brücken sind Abmessungen von 10 mm, bevorzugt 7 mm, für den Durchmesser eines Werkstückes und 7 mm, bevorzugt 5 mm, für die Höhe eines Werkstückes möglich. Diese mm-Angaben beziehen sich auf die Dicken der einfärbbaren Wandstärken der dentalen Werkstücke. Natürlich sind auch Werkstücke außerhalb der hier angegebenen Grenzen im Umfang der Erfindung enthalten.

-6-

Vorzugsweise werden die Keramiken vollständig durchgefärbt.

Die Erfindung betrifft auch einen Kit, umfassend

- (i) mindestens eine Vorratsflasche mit einer Metallionen- oder Metallkomplex-Lösung für das Einfärben von Keramiken,
- (ii) ein Behältnis für das Einfärben, und
- (iii) gegebenenfalls ein Sieb.

•

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele näher erläutert, ohne daß sie dadurch beschränkt sein soll.

Konzentrationsabhängige Einfärbung von durch 3 Mol Yttriumoxid stabilisiertem Zirkonoxid

15

20

5

Zur Herstellung der Lösungen werden die entsprechenden Mengen Farbreagenz in Wasser gelöst. Keramikkörper werden darin 5 min tauchgebadet und anschließend getrocknet und gesintert. Die Proben werden anschließend für die Farbmessung geschliffen und poliert. Der Farbbestimmung liegen folgende Parameter zugrunde:

Opazitätswert O: Maß für die Transparenz (0% ist voll transparent, 100% ist

opak);

25 L*-Wert: Helligkeit (100: vollständige Reflexion; 0: keine Reflexion);

a*-Wert: Rot-Grünverschiebung (+a: rot; -a: grün);

b*-Wert: Gelb-Blauverschiebung (+b: gelb; -b: blau);

Meßgerät: Fa. HunterLab, LabScan Spectrocolorimeter;

30 Meßmethode: Cielab (Farbe); Opazität nach ASTM D2805 / TAPPI T425 / TAPPI T519.

-7-

Zum Nachweis der Unabhängigkeit der Farbintensität von der Einwirkdauer der Lösung werden bei fester Lösungskonzentration verschiedene Einwirkzeiten zugrundegelegt und die Farbbestimmung analog durchgeführt.

5 Als Material wurde käufliche Zirkonoxidkeramik der Firma Tosoh, Japan vom Typ TZ3YE verwendet.

Einfärbung mit Fe(III)CI₃-Lösungen

Konzentration Lösung [Gew%]	L*	a*	b*	0
0	85,67	-0,97	1,51	91,4
0,1	83,93	-1,67	5,15	92,36
0,3	79,04	-1,52	22,35	95,1
0,5	75,37	1,16	25	95,32
0,75	74,01	1,72	25,91	96,51
1	72,25	2,83	24,67	97,79

10

Einfärbung mit Pr(III)Acetat-Lösungen

Konzentration Lösung [Gew%]	L*	A*	b*	0
0,1	81,02	-3,60	24,98	89,98
0,25	80,80	-3,02	34,17	91,40
0,75	74,85	4,77	47,31	92,11

15

Ergebnis: Über die Konzentration der Lösung kann die Intensität der Farbe gesteuert werden.

-8-

Abhängigkeit der Farbintensität von der Einwirkdauer

Lösungskonzentration: 0,75 Gew.-% Fe (III) CI – Lösung

Einwirkdauer	L*	a*	b*	0
2 Minuten	75,18	0,32	20,15	96,05
5 Minuten	76,06	-0,42	21,4	95,86
10 Minuten	75,18	-0,09	22,4	96,08
20 Minuten	75,80	-0,21	23,11	96,37

5 Franknis

Ergebnis: Die Einwirkdauer hat keinen Einfluß auf die Farbintensität.

- 9 -

<u>Patentansprüche</u>

- Verfahren zum Einfärben von Keramiken im porösen oder saugfähigen Zustand, dadurch gekennzeichnet, daß die Keramiken transluzent sind und zum Einfärben Metallionen-Lösungen oder Metallkomplex-Lösungen verwendet werden.
 - Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Dentalkeramiken eingefärbt werden.

10

- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungen mindestens eines der Ionen oder Komplexe der Seltenerden-Elemente oder Nebengruppen enthalten.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungen Pr, Er, Fe, Co, Ni oder Cu enthalten.
- 5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Salze Chloride, Acetate oder Alkohole sowie Oxokomplexe verwendet werden.
 - 6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Dentalkeramiken im vorgesinterten Zustand verwendet werden.

25

- 7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Dentalkeramiken auf Zirkonoxid- oder Aluminiumoxidbasis verwendet werden.
- 30 8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die ionischen oder komplexhaltigen Lösungen auf wäßriger oder alkoholischer Basis sind.

- 10 -

- 9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Einwirkdauer der ionischen oder komplexhaltigen Lösungen im Stundenbereich, insbesondere unter 2 Stunden, ganz besonders unter 1 Stunde und besonders bevorzugt unter 20 Minuten liegt.
- Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Lösungen 0,001 bis 15 Gew.-% beträgt.

10

15

20

5

- 11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Einfärben durch Tauchen der Keramik in die Lösungen, durch Auftragen der Lösungen auf die Keramik mit Hilfe von Applikationsinstrumenten oder durch Aufsprühen der Lösungen auf die Keramik erfolgt.
- 12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die einzufärbenden Keramiken einen Durchmesser von 10 mm, vorzugsweise 7 mm, und eine Höhe von 7 mm, vorzugsweise 5 mm, besitzen.
- 13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Keramiken vollständig durchgefärbt werden.

25 14. Kit, umfassend

- (i) mindestens eine Vorratsflasche mit einer Metallionen- oder Metallkomplex-Lösung für das Einfärben von Keramiken,
- (ii) ein Behältnis für das Einfärben, und
- (iii) gegebenenfalls ein Sieb.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten. Anal Application No
PCT/EP 00/00910

A CLASSII	FIGATION OF CHID FIGT HATTED		
IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER C04B41/82 C04B41/88 A61K6/06		
	nternational Patent Classification (IPC) or to both national classification	ition and IPC	
	SEARCHED		
IPC 7	cumentation searched (classification system followed by classification CO4B A61K	on symbols)	
	TO ID THOUSE		
Documentat	tion searched other than minimum documentation to the extent that s	uch documents are included in the fields searched	
Electronic di	ata base consulted during the international search (name of data bas	se and, where practical, search terms used)	
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	evant passages Relevant to claim No	э.
			
X	EP 0 329 565 A (M. SADOUN ET AL.) 14	
	23 August 1989 (1989-08-23)		
Α	column 2, line 35 - line 61; clai	ms 1–13	
	1,4,13,14; examples 1-3		
A	DE 34 24 777 A (KYUSHU REFRACTORI	ES CO 1.4	
^	LTD.) 17 January 1985 (1985-01-17		
	page 10, line 2 - line 16; claims	1-10	
	i '		
	•		
			!
Furth	ner documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.	
* Special car	tegories of cited documents :	To later document published after the international filing date	
"A" docume	ont defining the general state of the art which is not lered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict with the application but clied to understand the principle or theory underlying the	
"E" earlier o	ocument but published on or after the international	invention "X" document of particular relevance; the claimed invention	
filing d	ette int which may throw doubts on priority claim(s) or	cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
which citation	is cited to establish the publication date of another n or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention	
	ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-	
"P" docume	ant published prior to the international filling date but	ments, such combination being obvious to a person skilled in the art.	
	nan the priority date claimed	"&" document member of the same patent family	
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
1.	2 May 2000	10 (05 (0000	
1.	2 May 2000	19/05/2000	
Name and n	nailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk		
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Hauck, H	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter. unal Application No PCT/EP 00/00910

Patent document cited in search repo	rt	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 329565	Α	23-08-1989	FR	2627377 A	25-08-1989
			AT	114952 T	15-12-1994
			DE	68919724 D	19-01-1995
			DE	68919724 T	22-06-1995
			JP	2021857 A	24-01-1990
			US	5011403 A	30-04-1991
DE 3424777	A	17-01-1985	JP	1771454 C	30-06-1993
			JP	4035442 B	11-06-1992
			JP	60028911 A	14-02-1985
			JP	1721979 C	24-12-1992
			JP	4006657 B	06-02-1992
			JP	60096544 A	30-05-1985
			US	4626514 A	02-12-1986
			US	4681633 A	21-07-1987

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interr. nales Aktenzeichen PCT/EP 00/00910

A KLASSI IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C04B41/82 C04B41/88 A61K6/06	3	
•			
Nach der In	ternationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	ssifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
IPK 7	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo CO4B A61K	(ek	
Recherchier	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen
Wähmend de	or Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N		
	The state of the s	aane oo Calendarik und svu. verwendele :	
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabi	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 329 565 A (M. SADOUN ET AL. 23. August 1989 (1989-08-23))	14
A	Spalte 2, Zeile 35 - Zeile 61; An 1,4,13,14; Beispiele 1-3	sprüche	1–13
A	DE 34 24 777 A (KYUSHU REFRACTORI LTD.) 17. Januar 1985 (1985-01-17 Seite 10, Zeile 2 - Zeile 16; Ans 1-10	')	1-4
entre	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	Siehe Anhang Patentfamille	
"A" Veröffer aber ni "E" ätteree i Anmel "L" Veröffer soheln andere soll od ausgef "O" Veröffer even be "P" Veröffer dem b	ntlichtung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, icht als besonders bedeutsam anzusehen ist. Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen dedatum veröffentlicht worden ist. titlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft eren zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichung belegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie führt) nitlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht mittichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach	 T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur Erfindung zugrundellegenden Prinzipe Theorie angegeben ist Yeröffentlichung von besonderer Bedeu kann allein aufgrund dieser Veröffentlicher inderscher Tätigkeit beruhend betra Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeu kann nicht als auf erfinderischer Tätigk werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann Yeröffentlichung, die Mitglied derselben Absendedatum des internationalen Rec 	worden ist und mit der zum Verständins des der oder der ihr zugrundellegenden fung; die beanspruchte Erfindung hung nicht als neu oder auf chtet werden tung; die beanspruchte Erfindung eit beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und nahellegend ist Patentfamilie ist
1:	2. Mai 2000	19/05/2000	
Name und P	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5816 Patenttaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31–70) 340–3016	Bevollmächtigter Bediensteter Hauck, H	
		' ''	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern .:alea Aktenzeichen
PCT/EP 00/00910

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		litglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 329565 A		23-08-1989	FR AT	2627377 A 114952 T	25-08-1989 15-12-1994
			DE DE JP US	68919724 D 68919724 T 2021857 A 5011403 A	19-01-1995 22-06-1995 24-01-1990 30-04-1991
DE 3424777	Α	17-01-1985	JP JP	1771454 C	30-06-1993
			JP JP	60028911 A 1721979 C	11-06-1992 14-02-1985 24-12-1992
			JP JP US	4006657 B 60096544 A 4626514 A	06-02-1992 30-05-1985 02-12-1986
			US	4681633 A	21-07-1987